

Searching PAJ

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-093899  
 (43)Date of publication of application : 03.06.1983

(51)Int.Cl.

C25D 21/14  
 C25D 3/20  
 C25D 3/56  
 C25D 17/10

(21)Application number : 56-192612

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD  
 TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1981

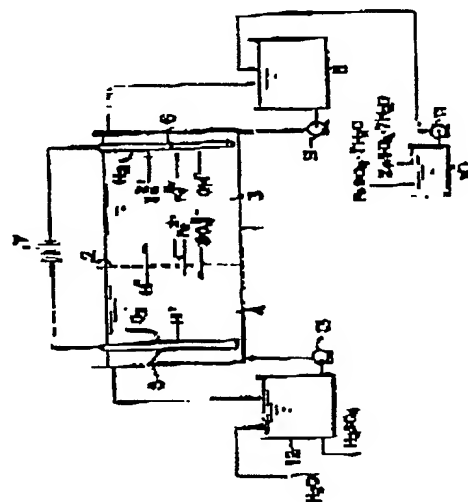
(72)Inventor : SUZUKI NOBUKAZU  
 SHIBUYA ATSUYOSHI  
 TSUDA TETSUAKI  
 DEO TAKASHI  
 TERADA YUJI  
 TANI YOSHIO

## (54) CONTROLLING METHOD FOR ELECTROPLATING BATH

### (57)Abstract

**PURPOSE:** To control an electroplating bath and to obtain a good plating film by controlling the acid concn. in an anode chamber provided with an insoluble anode and making the quantity of the  $H^+$  ions permeating an anion exchange membrane equal to the quantity of the  $OH^-$  generated in the cathode equal.

**CONSTITUTION:** In an electroplating cell 1 for an Fe-Zn alloy, an insoluble anode 5 of Pt, etc. is provided in an anode chamber 4 separated from a plating bath chamber 3 by means of an anion exchange membrane 2, and the anode 5 and a cathode 6 which is an object to be plated are connected to an electric power source 7, by which a plating voltage is applied. The  $SO_4^{2-}$  ions generated in the chamber 3 permeates the membrane 2 and enters the chamber 4 where  $H_2SO_4$  is formed. Part of the acid soln. in the chamber 4 is extracted from a circulating tank 12 and the acid concn. thereof is controlled by adding water thereto, by



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—93899

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月3日

C 25 D 21/14

7141—4K

発明の数 2

3/20

6575—4K

審査請求 未請求

3/56

6575—4K

17/10

7141—4K

(全 7 頁)

⑭ 電気メッキの浴管理方法

尼崎市西長洲本通 1 丁目 3 番地

住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

⑮ 特 願 昭56—192612

⑯ 出 願 昭56(1981)11月30日

⑰ 発 明 者 出尾隆志

⑱ 発 明 者 鈴木信和

徳田市御影町 1 番 1 号徳山曹達  
株式会社内

尼崎市西長洲本通 1 丁目 3 番地

⑲ 発 明 者 寺田雄二

住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内徳山市御影町 1 番 1 号徳山曹達  
株式会社内

⑳ 発 明 者 渋谷敦義

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社

尼崎市西長洲本通 1 丁目 3 番地

大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

住友金属工業株式会社中央技術  
研究所内

㉒ 代 理 人 弁理士 永井義久

㉓ 発 明 者 津田哲明

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電気メッキの浴管理方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキであって、陰極にて発生する $\text{OH}^-$ イオン量と、これに対して陽極室から陰イオン交換膜隔膜を通してメッキ浴室に流入する $\text{H}^+$ イオン量とが実質的に等しくなるように陽極室中の酸濃度を調整することを特徴とする電気メッキの浴管理方法。

- (2) 陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキであって、陰極にて発生する $\text{OH}^-$ イオン量に対して陽極室から陰イオン交換膜隔膜を通してメッキ浴室に流入する $\text{H}^+$ イオン量を前記 $\text{OH}^-$ イオン量より少ない状態に陽極室中の酸濃度を調整し、メッキ浴室中での $\text{OH}^-$ イオン量と $\text{H}^+$ イオン量との相異による $\text{OH}^-$ イ

オン量に対しては、これと当量の $\text{H}^+$ イオンを補給すべくメッキ浴室中に硫酸を加えることを特徴とする電気メッキの浴管理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気メッキの浴管理方法、さらに詳しくは陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキにおいてメッキ浴中の pH を一定に保持すべく浴管理を行う方法に関する。

従来一般に、電気メッキ方法における陽極としては、不溶性陽極または可溶性陽極が用いられている。

可溶性陽極にあつては、たとえば Zn メッキの場合 Zn 陽極が、Zn-Ni メッキ等の合金メッキの場合、Zn 陽極、Ni 陽極等の個々の陽極を組み合せた陽極系が用いられている。かかる可溶性陽極を用いると、メッキ浴に含まれる $\text{Fe}^{2+}$ イオンが $\text{Fe}^{3+}$ になる酸化反応は進行しないし、またメッキ浴の金属イオンを陽極そのものの溶出によって賄える利点があるが、主として次の

ような欠点がある。

- (1) Znメッキ、Ni-Znメッキ、およびFe-Znメッキ等のZnメッキでは、Znのドロス（Znの析出物）がメッキ浴中に生成し、そのドロスを回収せねばならない。
- (2) Zn-Niメッキ等の合金メッキでは、Ni陽極、Zn陽極等を複数個の電解槽に分離して設置するが、浴中の金属イオンのバランスを取ることがきわめて難しい。
- (3) 可溶性陽極では、陽極そのものの溶出によって金属イオンを供給するため、陽極が徐々に消耗し新しい陽極にその都度取換える必要がある。しかも陽極の消耗により、陽極と鋼板との間隔が変ってしまう。そして同一ラインで、多品種のメッキ、たとえばZnメッキ、Zn-Niメッキ等のメッキを行う際には、メッキの品種を変更する度に各々陽極を変更する必要がある。
- (4) Fe系メッキにおいてFe陽極を用いた場合についてみれば、 $\text{Fe}^{2+}$ イオン濃度やpH等の

生成されるメッキ皮膜の組成に変化をもたらすばかりか、色調のムラや電流効率の低下をきたす問題がある。

他方、不溶性陽極を用いて電気メッキを行うに当り、イオン交換膜隔膜を使用する方法も種々提案されており、その一例として特公昭51-2900号公報記載のもの（以下従来公報記載技術という）がある。しかし、この方法を採用したとしても、第1に陰イオン交換膜隔膜により、 $\text{Ni}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+}$ 等がメッキ浴室から陽極室へ透過移動することを防止しているが、陰イオン交換膜隔膜の性能上、 $\text{Fe}^{2+}$ についてみれば、実際には濃度勾配により陽極室への透過移動があり、浴管理上の問題となる。また第2に、陽極室で生成される $\text{H}^+$ は陰イオン交換膜隔膜によってメッキ浴室へ透過移動しないはずであるが、隔膜の性能上、 $\text{H}^+$ のような小さなイオンの透過は無視できず、特に陽極室中に1~3Nの $\text{H}_2\text{SO}_4$ の如く濃い酸を循環させた場合、 $\text{H}^+$ の輸率は30~60%にも及び、メッキ浴室のpHを低

浴組成の変化が大きいし、また高電流密度、たとえば $40\text{A}/\text{dm}^2$ 以上とすると、Fe陽極の不動態化が生じ、陽極において $\text{Fe}^{2+}$ イオンが $\text{Fe}^{3+}$ イオンに酸化され、メッキ性状を阻害する問題がある。

一方、不溶性陽極を用いたとしても、次のような問題がある。

- (1) 鋼板の被メッキ物裏面の裸面等より溶出する $\text{Fe}^{2+}$ ならびにFeメッキ、Zn-Fe合金メッキ等のFe系メッキ浴中のメッキ成分である $\text{Fe}^{2+}$ は、陽極での電極反応または陽極で発生する $\text{O}_2$ ガスにより $\text{Fe}^{2+}$ イオンに酸化される。そしてこの酸化による $\text{Fe}^{3+}$ イオンのメッキ浴中での存在は、被メッキ物裏面のFeやコンダクターロール（Niメッキ等）の腐食が促進されてしまうばかりでなく、pHが3程度以上では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり、メッキ浴管理上問題となる。
- (2) Fe-Zn合金メッキ等のメッキ浴中に $\text{Fe}^{3+}$ を含有するFe系メッキの場合には、 $\text{Fe}^{3+}$ が

下させることになり、これまたメッキ浴の管理が困難になる。

本発明は前記問題点を解決すべく提案されたもので、可溶性陽極を用いるのであれば上述のように基本的な問題があることに鑑み、不溶性陽極を用いるものである。しかし、不溶性陽極を用いたとしても、上述のようにメッキ浴管理上避け得ない難点があるため、陰イオン交換膜隔膜を併用するものである。そしてさらに、本発明は、不溶性陽極と陰イオン交換膜隔膜との併用に留まることなく、従来公報記載技術において全く無視されていた、陰イオン交換膜隔膜を介しての $\text{H}^+$ イオンおよび $\text{Fe}^{2+}$ イオンの透過性に対して、深く注意を払いながらメッキ浴中のpHを一定にさせるべく浴管理を行うものである。

すなわち、第1発明は、陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキであって、陰極にて発生する $\text{OH}^-$ イオン量と、これに対して

陽極室から陰イオン交換膜隔膜を通してメッキ浴室に流入する $H^+$ イオン量とが実質的に等しくなるように陽極室中の酸濃度を調整することを特徴とするものである。

また、第2発明は、陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行い電気メッキであって、陰極にて発生する $OH^-$ イオン量に対して陽極室から陰イオン交換膜隔膜を通してメッキ浴室に流入する $H^+$ イオン量を前記 $OH^-$ イオン量より少ない状態に陽極室中の酸濃度を調整し、メッキ浴室中での $OH^-$ イオン量と $H^+$ イオン量との相異による $OH^-$ イオン量に対しては、これと当量の $H^+$ イオンを補給すべくメッキ浴室中に硫酸を加えることを特徴とするものである。

これら両発明において共通する思想は、陰極において水の電解により生成する $OH^-$ イオン量と、陰イオン交換膜隔膜を介して陽極室からメッキ浴室に流入する $H^+$ イオン量とに注目し、陽極室中の酸濃度を調整することである。かかる思想

さらにメッキ液は順次メッキ浴室3の上部から抜き出され、メッキ液循環槽8に返送され、またこのメッキ液循環槽8から送液ポンプ9によりメッキ浴室3へ循環して送給される。メッキ浴室3内の $Zn^{2+}$ および $Fe^{2+}$ は放電により被メッキ物6に析出するため、これを補充すべくメッキ液連浴槽10に $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ および $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ が添加され、ポンプ11によりメッキ液循環槽10に補給される構成となっている。

他方、陽極室4の陽極室液(硫酸液)は順次抜き出され、陽極室液循環槽12に戻され、そこで酸濃度が調整され、調整された硫酸液が陽極室4へポンプ13により返送される。陽極室液循環槽12において陽極室4の酸濃度を調整すべく、水( $H_2O$ )が添加されると共に硫酸液が抜き出される。

ここで、陽極としては不溶性陽極を用いるが、陰イオン交換膜隔膜を用いない場合におけるFe系電気メッキについて考えてみると、不溶性陽極での反応は、次の(1)および(2)のアノード反応

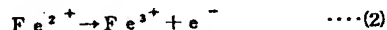
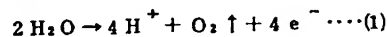
に立脚すれば、結局メッキ浴室中のpHを容易に一定に保つことができるのである。

ところで、本発明は、後述する説明からも明らかとなるように、Feメッキ、Fe-Znメッキ、あるいはFe-Niメッキ等のFe系メッキにおいて特に有効なものである。

次に本発明を図示する具体例によって説明する。第1図はFe-Znの合金メッキの場合の例、第2図はある条件下でのある隔膜を用いた場合における硫酸濃度と硫酸生成効率との相関図、第3図はFeメッキの場合の例を示したものである。

いま第1図に着目すると、メッキ槽1は、陰イオン交換膜隔膜2によってメッキ浴室3と陽極室4とに分離されている。5はPtやPb合金等からなる不溶性陽極、6は被メッキ物たとえば銅板で、これらの間に電源7が接続され、メッキ電圧が印加される構成となっている。またメッキ浴室3には、たとえば $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ および $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ からなるメッキ液が満されている。

が生じる。



すなわち、不溶性陽極では先ずアノード反応(2)が生じ、 $Fe^{2+}$ が $Fe^{3+}$ に酸化される。さらに(1)の反応が生じ水の電解により $O_2$ ガスが発生し、かつ $H^+$ が生成する。そしてこの発生した $O_2$ ガスによってもメッキ槽中の $Fe^{2+}$ が順次酸化され、 $Fe^{3+}$ となる。こうなると、メッキ皮膜の相変化、合金組織の変化、電流効率の低下および皮膜の色ムラを生じ、所期のメッキ性状を得ることができない。そこで上記例のように、陰イオン交換膜隔膜2を用いれば、 $Fe^{2+}$ の陽極室4への移行を防止できるから、 $Fe^{2+}$ の酸化による $Fe^{3+}$ の生成を防止できる。その結果、メッキ浴室3中においては、実質的に $Fe^{3+}$ が存在しない状態でメッキが行なわれるから、上記事態は解決できる。

ところで、Fe系メッキでは電流効率が悪い。その結果、Fe、Znの析出に有効に利用されな

かった電気量は、(3)式のように水の電解に消費され  $\text{OH}^-$  イオンが生成し、 $\text{H}_2$  ガスが発生する。



また、メッキ浴室3中の  $\text{SO}_4^{2-}$  は陰イオン交換膜隔膜2に対して透過が自由であるため、陽極室4中に移行し、(1)式に基いて生成した  $\text{H}^+$  と反応し  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を生成する。これと共に、陽極室4中で生成した  $\text{H}^+$  イオンは小さいため、隔膜2を介して一部メッキ浴室3中に移動してメッキ浴室3中のpHを低下させる。このような  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンおよび  $\text{H}^+$  イオンについての隔膜を通しての移動率は、輸率として定義される。この輸率は、隔膜の性能等によって定まるものであるが、陽極室4中の硫酸濃度によって変わる。すなわち、たとえば陰イオン交換膜隔膜「Neosepta ACH-45T」(徳山曹達陶製)に対して、電流密度  $27\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度  $40 \sim 51^\circ\text{C}$  の条件下では、硫酸濃度によって陽極室での硫酸生成効率は第2図のように変化する。この第2図は、電解質中の電気量の移動は陽極イオンによって運

ばれるが硫酸濃度がたとえば  $1\text{N}$  の場合、 $\text{SO}_4^{2-}$  が隔膜2を通して陽極室4中に電気量の約58%を選び硫酸が生成され、残りの42%の電気量は、 $\text{H}^+$  がメッキ浴室に運ぶことを示している。

また、電流効率は、メッキ液流速、温度、浴組成、電流密度およびメッキ浴室中のpHの変化によって、Fe系メッキにおいても60~90%変動する。逆にこの電流効率の変化によって、メッキ浴室3で生成する  $\text{OH}^-$  の生成量が40~10%の範囲で通電量当り変動する。しかしながら、浴組成、浴pH、液流速等のあるメッキ条件、すなわち電流効率が決まれば  $\text{OH}^-$  生成量は決まる。そこで、特にFe系メッキにおいて特にそうであるpHの変動によるメッキ皮膜性状の悪化を防ぐために、メッキ浴室3におけるpHを一定にするためには、いま決った  $\text{OH}^-$  生成量に見合う分だけの  $\text{H}^+$  を隔膜2を通して陽極室4からメッキ浴室3中に流入させればよい。ある隔膜について、ある条件の下で、 $\text{H}^+$  の流入量、

換言すれば輸率を決定するのは、前述の説明および第2図に示されるような一般的な相関からして、陽極室4中の硫酸濃度である。

そこで、上記例では、陰極で生成する  $\text{OH}^-$  量と隔膜2を通しての陽極室4からメッキ浴室3への  $\text{H}^+$  の透過量を常にバランスさせ、しいてはメッキ浴室3中のpHを一定に保つために、陽極室液循環系における陽極室液循環槽12に水を添加すると共に、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )液を抜き出している。もしこのような操作を行わないとすれば、陽極室4中における硫酸の生成によって経時的に硫酸濃度が濃くなり、結局  $\text{H}^+$  の輸率も変わり、メッキ浴室3中のpHが経時的に変化してしまう。ところが、たとえば循環槽12にて硫酸濃度を検出し、その硫酸濃度を一定にすべく、水の添加量および硫酸の抜き出し量を調節すれば、ある電流効率に対して、ある  $\text{OH}^-$  生成量に見合う量の  $\text{H}^+$  をメッキ浴室3へ移行させることができ、結局メッキ浴室3中のpHを一定にすることができる。すなわち、メッキの

電流効率と陽極室での硫酸生成効率を相等しくすることによって、メッキ浴のpHを一定に保つことができる。

従来の一般的技術から考えられるものとして、pHが変わる場合、メッキ浴室にpH変動に対応してアルカリをその分だけ添加する手段がある。しかし、Fe系メッキでは、アルカリを添加した局所的な部分において、その周囲の溶存酸素の影響で  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されてしまう。またpHが通常3、場合によりpHが3.6を超えると、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が生成し、加速度的に  $\text{Fe}^{3+}$  への酸化が促進し、メッキ性状を悪化させる。これでは折角、隔膜を使用して、陽極での  $\text{O}_2$  ガスによる酸化を防止した意義が無くなる。かかる事態を避けるために、本発明は、陽極室中の酸濃度のコントロールによってpHを一定にしているのである。

ところで、隔膜の性能上、 $\text{Fe}^{2+}$  の微量は陽極室4中に移行することは上述の通りであり、移行した  $\text{Fe}^{2+}$  は陽極でのアノード反応( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow$

$\text{Fe}^{3+} + e^-$  ) 及び  $\text{O}_2$  ガスによって  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化される。しかし、上記例では硫酸の抜き出しによって  $\text{Fe}^{3+}$  を除去しており、そのままメッキ浴室3へ戻すことは行っていない。その結果、メッキ性状の悪化を防止できる。

もし、抜き出した硫酸を有効に利用せんとするならば、この硫酸により  $\text{Fe}$  および  $\text{Zn}$  の溶解を図り、その溶解過程において、 $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Fe}^{2+}$  に還元させた後、メッキ浴室に戻してもよい。この場合には、還元させた  $\text{Fe}^{2+}$  は、メッキ液に対するイオン供給源ともなり好適である。また、硫酸をそのまま捨てることは好ましくないので、硫酸をアルカリによって中和させ、塩として回収することもできる。勿論、これらの手法の併用を図ってもよい。

一方、上記例は、陰極での  $\text{OH}^-$  生成量と隔膜2を介してのメッキ浴室3への  $\text{H}^+$  イオン透過量とを実質的に相等しくしている。これに対して、 $\text{H}^+$  イオン透過量より陰極で発生する  $\text{OH}^-$  イオン生成量をリッチとさせ、それらのアンバランス

をメッキ液循環槽8に送給して pH 調整用に、残部を系外へ取出し、また硫酸回収に伴う  $\text{H}_2\text{O}$  についてはポンプ15により循環槽12へ戻す構成としてある。

なお、上記各例は単一槽で説明したが、本発明は当然に多槽連続メッキにも適用される。

以上の通り、本発明は、陰イオン交換膜隔膜を介しての  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンおよび  $\text{H}^+$  イオンの透過に着目して、陽極室の酸濃度を一定に管理することによって、メッキ浴室の pH を一定に管理するものである。幸いに、第2図のように、硫酸濃度と硫酸生成効率との相関曲線は、カーブが急でもなくまたフラットでもないので、陽極室液の酸濃度を調整すれば、確実にある電流効率の条件の下で、メッキ浴室への  $\text{H}^+$  の移行量を制御するのにきわめて望ましい。したがって、メッキ浴室の pH を容易にかつ高い制御性で管理できる。

また、本発明ではメッキ浴室にアルカリを添加して pH を調整するものではないので、 $\text{Fe}$  系

スとなった未反応の  $\text{OH}^-$  イオン量に対しては、当量の  $\text{H}^+$  イオンを補給すべくメッキ浴室中に硫酸を添加するようにしてもよい。これによって、最終的にメッキ浴室3中の pH を一定にする。勿論、この場合も陽極室4中の硫酸濃度を一定に保つべく  $\text{H}_2\text{O}$  の添加、および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の抜き出しを行う。

この場合、メッキ浴室3へ添加する硫酸は系外から加えてもよいし、次述する第3図の例のように、陽極室液循環系から抜き出した硫酸を利用してもよい。また前述の通り、pH が少くとも 3.6 を超えると  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が生成してしまい、 $\text{Fe}^{3+}$  の生成の虞れがあるから、 $\text{OH}^-$  リッチとするにしても、pH を 3.6 以下に調整する必要がある。

第3図は  $\text{Fe}$  メッキの例を示したもので、基本的に同様な操作によってメッキ浴室3の pH が一定に保たれる。ただ、この例は、陽極室循環槽12から抜き出した硫酸を電気透析による硫酸回収槽14に導いて濃硫酸を得て、一部をメ

ッキの場合における  $\text{Fe}^{3+}$  の生成を確実に防止でき、隔膜を用いることと相俟って、優れたメッキ性状を得ることができる。

なお、かかる顕著な効果を得ることができるのは、従来公報記載技術において全く考慮が払われていなかった  $\text{H}^+$  イオンの隔膜の透過性に関し、その輪率と  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの輪率との相関が陽極室の硫酸濃度によって変わることを積極的に利用した結果に基くものである。

次に実施例を示す。

#### 実施例1

第1図に示すメッキ槽を用い、硫酸浴  $\text{Fe}-\text{Zn}$  合金メッキ液として、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  150 g/l、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  250 g/l、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  100 g/l、 $\text{pH} = 2.5$  のメッキ浴組成を用いて、陰イオン交換膜隔膜として、徳山曹達製「Neosepta ACH-45T」をへだて、陽極室4には、0.3 N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を満たし、Pt 合金を陽極として、30 A/dm<sup>2</sup> で連続メッキを行った。

なお、本例の陰イオン交換膜隔膜の特性とし

て、本例の陽極室  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度では、 $\text{H}^+$  の輸率は 20% であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  の輸率は 80% であった。すなわち、陽極室の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  生成効率は 80% であった。

また、本例の Fe-Zn 合金メッキの電流効率は 80% であった。その結果、陽極室 4 には通電電気量の 80% に相当する硫酸が生成され、20% の  $\text{H}^+$  イオンがメッキ浴室 3 へ透過した。一方、メッキ浴室 3 には、メッキとして利用されなかった電気量、すなわち通電電気量の 20% が水の電気分解に消費され、 $\text{H}_2$  の発生とともに  $\text{OH}^-$  イオンが生成された。

それ故、メッキ浴室 3 では  $\text{H}^+$  イオン量と  $\text{OH}^-$  イオン量が同量であるため、250 時間の連続通電においても pH は常に 2.0 に管理されると共にメッキ浴中の  $\text{Fe}^{3+}$  濃度は数 10 ppm 以下に抑制でき、均一な Fe-20%, Zn-80% の合金皮膜が得られた。

#### 実施例 2

第 3 図に示すメッキ槽を用い、硫酸浴 Fe メ

ッキ液として、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  250g/l、

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  100g/l pH = 2.50℃ の浴組成を用い、陰イオン交換膜隔膜として、徳山曹達㈱製「Neosepta ACH-45T」をへだてて、陽極室 4 には、0.3N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を満たし、Pt 合金を陽極として、30A/dm<sup>2</sup> で連続メッキを行った。

なお、本例の陰イオン交換膜隔膜の特性は、 $\text{H}^+$  の輸率は 20% であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  の輸率は 80% であった。即ち、陽極室の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  生成効率は 80% であった。

また、本例の Fe メッキの電流効率は 73% であった。連続メッキの結果、陽極室 4 には通電電気量の 80% に相当する硫酸が生成された。又、電気量の 20% に相当する  $\text{H}^+$  イオンが陽極室 4 からメッキ浴室 3 へ透過した。

一方、メッキ浴室 3 には、電気量の 27% が水の電気分解に消費され、 $\text{H}_2$  の発生と共に  $\text{OH}^-$  が生成された。

それ故、メッキ浴室 3 には通電電気量の 7% に相当する  $\text{OH}^-$  イオンが過剰となりメッキ浴の

pH を上げ、メッキ浴室 3 の出口におけるメッキ浴の pH は 2.1 となった。しかし、メッキ浴循環槽 8 にて、 $\text{OH}^-$  イオン量に見合う  $\text{H}^+$  イオンを 10N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  として微量添加して pH を一定に保ったことにより、メッキ浴の  $\text{Fe}^{3+}$  イオン濃度は常に数 ppm 以下に抑制でき、かつ pH も常に一定に保つことができた。

なお、陽極室 4 では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が生成され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度が上昇するため、電気透析装置 14 に硫酸を導き、陽極室 4 にて生成した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量に見合う  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を回収し、 $\text{H}_2\text{O}$  については硫酸循環槽 12 へ戻した。ここで回収した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は、メッキ浴循環槽 8 における pH 調整用に用いた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一具体例である Fe-Zn 合金メッキの場合の構成例を示す概要図、第 2 図は陽極室の硫酸濃度と硫酸生成効率の相関の一例を示す図、第 3 図は Fe メッキの場合の概要構成図である。

2…陰イオン交換膜隔膜

3…メッキ浴室

4…陽極室

5…不溶性陽極

6…被メッキ物

特許出願人

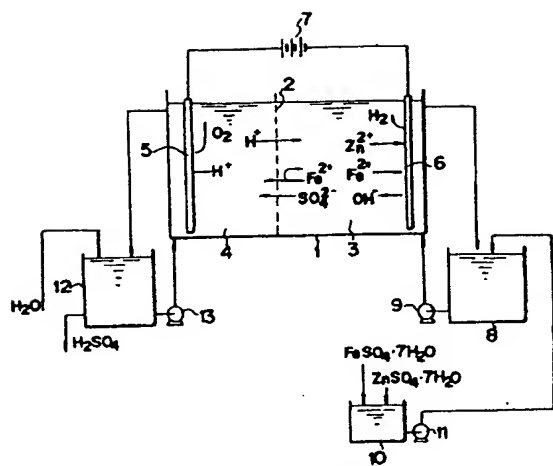
住友金属工業株式会社

徳山曹達株式会社

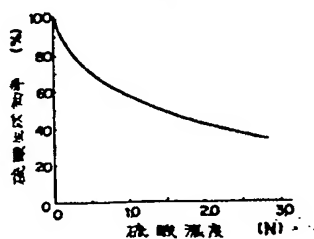
代理人弁理士

永井義久

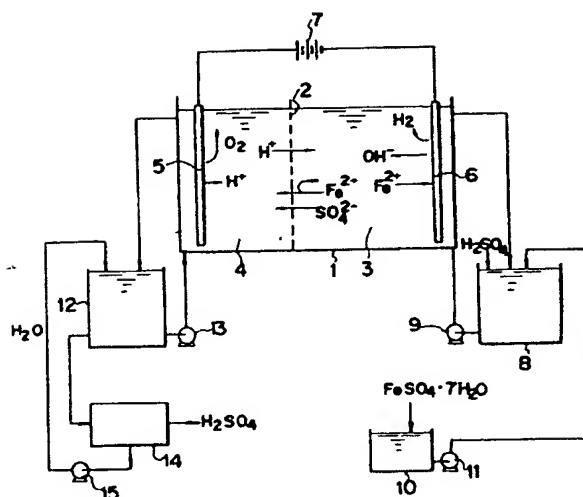
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

⑦発明者 谷善雄

徳山市御影町1番1号徳山曹達  
株式会社内

⑧出願人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号